

論文 高性能 AE 減水剤添加セメントペーストの流動性に及ぼす 温度の影響

名和豊春^{*1}・一坊寺英夫^{*2}

要旨: グラフト鎖長の異なる3種類のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を用いたセメントペーストの流動性およびその経時変化に及ぼす温度の影響について検討した。温度の相違に起因する流動性および経時変化の変動は、グラフト鎖長が重合度で7の場合は比較的小さいが、重合度が34, 90と増すとともに顕著になり、グラフト鎖重合度の影響を受けることが判明した。また、この温度依存性に及ぼすグラフト鎖重合度の影響は、グラフト鎖による立体障害効果に及ぼす温度の影響のみでは説明できず、グラフト鎖側鎖と主鎖とのバランス等に起因するグラフト鎖の伸長のし易さを考慮する必要があることが示唆された。

キーワード: 高性能 AE 減水剤, ポリカルボン酸, グラフト鎖, 重合度, 流動性, 温度依存性

1. はじめに

近年、コンクリート施工の合理化、コンクリート構造物の高層化、長大化等あるいは高耐久化等の建設業界を取り巻く環境の変化に伴い高流動コンクリートや高強度コンクリート等の高性能コンクリートに対する社会的要請が高まっている。これらのコンクリートに対する要請は、基本的には水セメント比を限界まで低減することにより実現され、このため高減水性の混和剤の開発が不可欠となる。

最近、化学構造が容易に変更でき、かつ高い減水性を有するグラフト鎖を付与したポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤が開発され、これらの用途に幅広く使用されている。しかし、鉛柄によってその減水性が異なったり、さらに温度、骨材の表面水、練混ぜ方法等の違いにより、コンクリートの流動性が大きく相違することが指摘されてきている。

このような諸条件の影響を排除し、安定した品質のコンクリートを製造するためには、配合理論や製造・管理システムの改造と並んで、高性能 AE 減水剤の性能向上を図る必要がある。このためには、高性能 AE 減水剤の流動化機構を知る必要があり、既に研究がなされているが

[1]、未だに曖昧な部分を残しているのが現状である。

本研究は、グラフト鎖長差の異なるポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性に及ぼす温度の影響を検討したものであり、その結果に基づいて高性能 AE 減水剤の流動化機構についても考察を加えた。

2. 実験概要

2.1 実験材料

実験には普通ポルトランドセメント(比重3.16、比表面積 3380cm²/g)を用いた。また、高性能 AE 減水剤は、図-1に模式的に示したエチレンジコール鎖(OCH₂CH₂)をグラフト鎖とする櫛形の高分子からなり、グラフト鎖長が重合度nで7, 34, 90と異なる3種類のポ

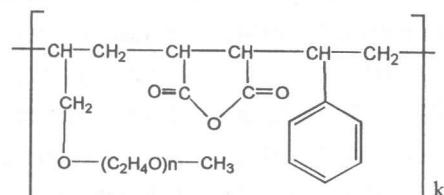


図-1 高性能 AE 減水剤の化学構造

*1 北海道大学助教授 大学院工学研究科社会基盤工学専攻 工博（正会員）

*2 北海道大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻

リカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた。各高性能減水剤の固形分量は $60 \pm 1\%$ であった。

2.2 セメントペーストの配合および作製

セメントペーストの配合は水セメント比を 0.30 とし、温度は 5, 20, 30°C の 3 水準とした。セメントペーストは、練上がり温度が目標温度の $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲に入るよう温度を調節した各材料を容器に一括して投入した後、ハンドミキサーを用いて 3 分間練り混ぜ作製した。なお、高性能 AE 減水剤はあらかじめ練混ぜ水に混入して使用し、添加量はセメント重量に対する固形分の重量百分率で示した。

2.3 流動性の測定

セメントペーストの流動性は、JASS 15 M-103 「セルフレーベリングの品質基準」に準じて測定したフロー値によって評価した。また、流動性の保持性能も調べるために、目標温度と同じ温度環境に静置したペーストの練り混ぜ後 60 分でのフロー値も測定した。

3. ペーストの流動性に及ぼす温度の影響

3.1 混練直後の流動性

図-2 に、練上がり温度を 5°C から 30°C まで変化させたセメントペーストの混練直後のフローアルベート値を示す。混和剤無添加の場合は、流動性が低いためか温度依存性は認められなかった。

一方、混和剤の添加によりペーストの流動性に温度依存性が認められたが、その影響度はグラフト鎖の重合度によって大きく異なった。すなわち、グラフト鎖の重合度 $n=7$ の場合は、 5°C から 30°C まで練上がり温度を変化させても、温度による流動性の相違はあまり認められなかった。これに対し、重合度 $n=34$ の場合は、混和剤添加量が 0.3% 以下の領域で、 30°C でのフローアルベート値が 5°C および 20°C に比べて明らかに大きく、流動性が増大しているのが認められた。この傾向は、重合度 $n=90$ の場合にはより顕著に認められ、さらに、重合度 $n=90$ の場合には、練上がり温度が 5°C において 20°C に比べフローアルベート値が低下するのが認められた。

3.2 流動性保持性

図-3 に温度を 5, 20, 30°C に保持したペーストの練混ぜ後 60 分のフローアルベート値を示す。各高性能 AE 減水剤とも 60 分後のフローアルベート値が増大する傾向を示した。特に、グラフト鎖長が重合度 $n=90$ でのフローアルベート値の伸び率は大きく、さらに低温ほど顕著になることが認められた。

なお、混練後 60 分での流動性は、グラフト鎖重合度にかかわらず、温度による変動幅が小さくなるのが認められ、温度による差異としては重合度 $n=7$ の添加量が高い領域および $n=90$ の添加量が低い領域で 30°C のフローアルベート値が低下する傾向が認められる程度であった。

以上の結果より、高性能 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性および流動性保持性は温度の影響を大きく受け、さらにその温度依存性はグラフト鎖重合度によって大きく異なることが判明した。

4. 高性能 AE 減水剤の流動化機構に対する温度の影響メカニズムに関する考察

4.1 立体障害効果

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の分散作用は、混和剤分子内に有するグラフト鎖による立体障害反発力によるといわれている。この混和剤の立体障害効果は、粒子表面に吸着した高分子鎖の吸着層が、粒子の接近とともに重なり合う時の混合効果により生じる。

粒子半径 a の 2 つのセメント粒子間の混合効果による立体障害反発自由エネルギー V_S と Van der Waals 引力ポテンシャルエネルギー V_A は、次式で与えられる[3]。

$$V_S = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} \nu^2 (\alpha^2 - 1) a L k T \quad (1)$$

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln \left(\frac{S^2 - 4}{S^2} \right) \right\} \quad (2)$$

ここに、 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$: グラフト鎖平均両端間距離、 α : グラフト鎖の膨張係数、 ν : 単位面積

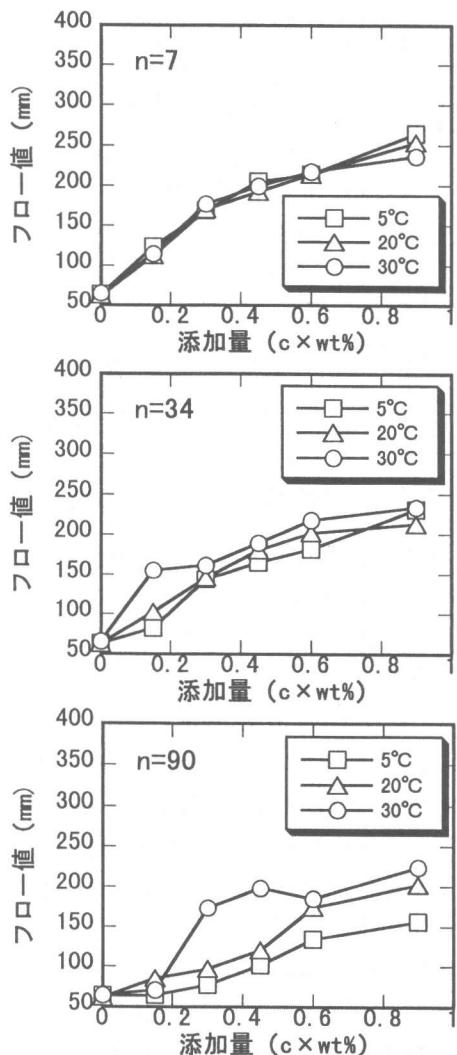


図-2 混練直後のペーストの流動性

当たりのグラフト鎖吸着数, L : 吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメーター, k : Boltzmann 定数, T : 絶対温度, A : Hamaker 定数, $S = (H/a) + 2$, a : 粒子半径, H : 粒子間距離

4.2 セメントー混和剤系での立体障害効果

セメント粒子の凝集・分散は V_s と V_a の和である粒子間全ポテンシャルエネルギー V_t によって決定される。ここでは、実際のセメントー混和剤系での V_t を求めた。

Hamaker 定数 A は、服部ら[2]がスランプテストの実験データから求めた $1.7 \times 10^{-21} \text{ J}$ とした。

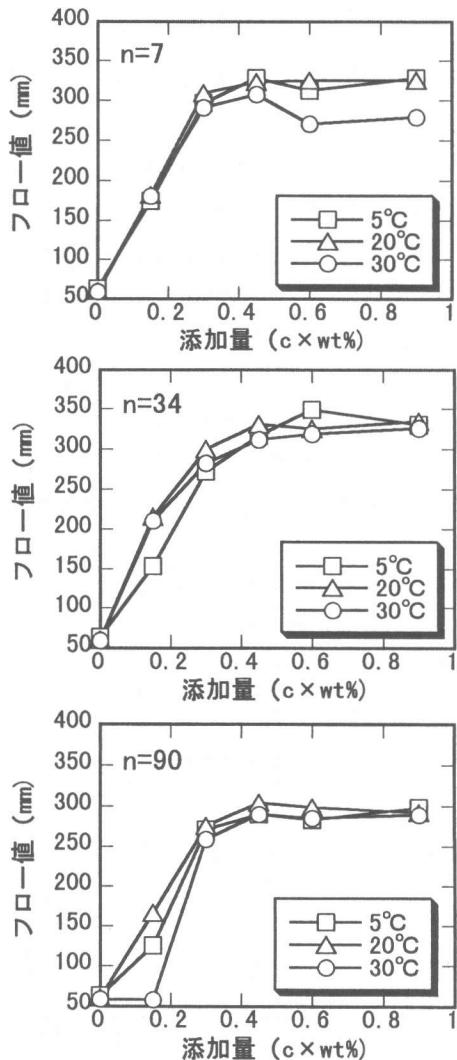


図-3 混練後60分のペーストの流動性

吸着高分子セグメント密度分布の粒子間距離に関するパラメーター L は、Napper[3]が求めた Tail の場合の値を用いた。また、グラフト鎖の膨張係数 α は、次式における各パラメータの値として和瀬田ら[4]の用いたポリエチレンオキサイドの数値を用いて、数値計算により求めた。

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \varphi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2} \quad (3)$$

ここに、 θ : シーダ温度, M : 分子量, φ_1 : 古典的エントロピー

$$C_M = \left(\frac{27}{2^{5/2} \pi^3} \right) \left(\frac{\bar{V}_2^2}{N_A V_1} \right) \left(\frac{M^{3/2}}{\langle r^2 \rangle^{3/2}} \right) \quad (4)$$

ここに、 \bar{V}_2 ：ポリマーの部分比容、 N_A ：アボガドロ数、 \bar{V}_1 ：溶媒のモル体積。

和瀬田ら[4]は、グラフト鎖長の異なる櫛形高分子の粒子表面における吸着したグラフト鎖のセグメント密度はグラフト鎖長によってあまり変化しないことを報告している。ここでも、単位面積当たりのグラフト鎖吸着量は鎖長の影響を受けないものとして、実際のセメントー混和剤系での V_t 曲線を求めた。図-4に、セメントの粒子半径 a を $5\mu\text{m}$ 、グラフト鎖の吸着量を 1mg/g としたときの V_t 曲線を示す。立体障害反発力による粒子の分散安定性は、全ポテンシャルエネルギー曲線の極小値 V_{\min} で議論され、 V_{\min} が $-10kT$ あるいは $-5kT$ 以上で分散が安定するといわれている[4]。

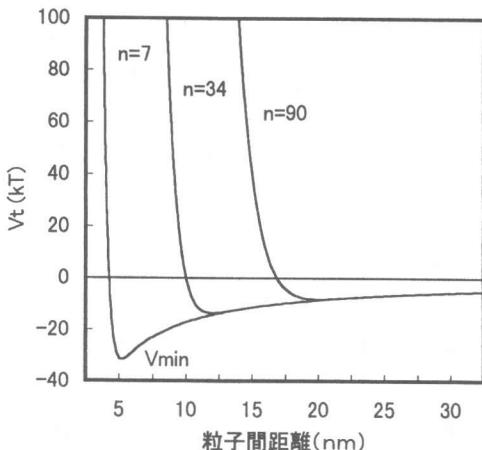


図-4 V_t 曲線(グラフト鎖吸着量 1mg/g , 20°C)

図-4より、グラフト鎖の重合度が大きくなり、側鎖長が長くなるほど、極小値 V_{\min} の絶対値は小さくなり粒子の分散が安定することが分かる。

図-5に、図-2に示した 20°C での流動性の結果を混和剤の添加量別に示す。これより、ペーストのフロー値はグラフト鎖重合度が増大するほど減少する傾向を示し、立体障害理論から予測される結果と全く正反対の結果となった。

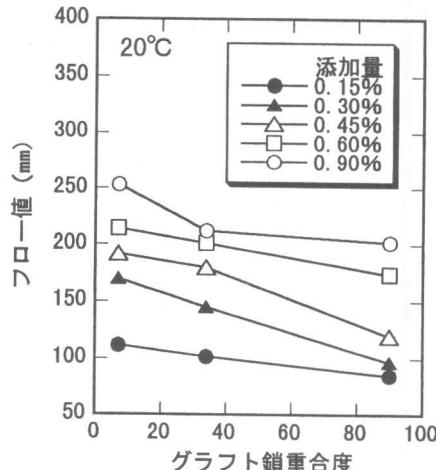


図-5 グラフト鎖重合度とフロー値の関係

Ohta ら[5]は、グラフト側鎖長と主鎖長のバランスによりポリカルボン酸系高性能AE減水剤の分散作用や分散保持性能が大きく変化し、グラフト鎖導入率が高く、グラフト鎖密度が高いポリマーは、重合度が12程度で分散性が最大になることを報告している。本実験で用いた高性能AE減水剤も、ほぼ相互共重合体と考えてよいポリマーであり[4]、グラフト鎖密度は高い。したがって、図-5に示した結果はOhtaらが得た結果[5]と良く合致し、これよりグラフト鎖密度が高性能AE減水剤の流動化機構の大きな影響因子であることが示唆される。

4.3 立体障害効果に及ぼす温度の影響

立体障害ポテンシャル V_s は、(1)式および(4)式に示すように、絶対温度 T および温度の関数である膨張係数 α を含むため、全ポテンシャル V_t も温度依存性を示すことが予想される。しかし、和瀬田ら[4]の値を用いたときの α の変動は小さく、図-6に示すように極小値 V_{\min} 温度の影響をほとんど受けないことが分かる。これは、図-2に示すグラフト鎖重合度 $n=7$ の流動性の結果や図-3に示した60分後の流動性の結果をよく説明する。しかし、温度の影響を考慮しても、立体障害効果から図-2に示したグラフト鎖重合度 $n=34, 90$ の流動性の温度依存性を説明し得ないことも同時に認められた。

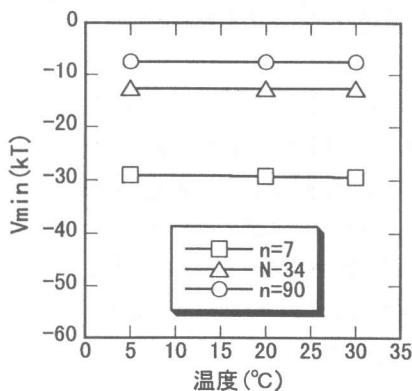


図-6 V_t 曲線の極小値 V_{\min} に及ぼす温度の影響（吸着量1mg/g）

また、図-6から温度が5°Cから30°Cまでの範囲では、グラフト鎖重合度nが大きいほど V_{\min} の絶対値が小さくなり、セメント粒子が分散し、ペーストの流動性が良好になることが予測される。しかし、図-7に示すように練上がり温度が5°Cのペーストのフロー値はグラフト鎖重合度の影響を明らかに受け、重合度が大きいほどフロー値が低下するのが認められる。この傾向は20°Cでも認められ、本実験で得られた温度依存性に関する実験データの多くが、グラフト鎖による立体障害効果の予測と異なる挙動を示すことが判明した。

この原因として、先ず岡村ら[6]が指摘している吸着量に及ぼす温度の影響が考えられる。Ohtaら[5]は、グラフト鎖長が主鎖に比べて長くグラフト鎖密度が高いと、混和剤分子が伸長せず吸着しにくいため初期の流動性が低いが、時間と共にポリマーが伸長し吸着部位が徐々に現われセメント粒子に吸着し、分散性が向上するとしている。本実験でも、グラフト鎖重合度n=90の高性能AE減水剤を添加したペーストにおいて、練上がり直後の流動性は小さいが、60分後の流動性は他の混和剤と同程度まで増大するのが認められ、これからも吸着量の影響が示唆される。

このため、グラフト鎖による立体障害効果に及ぼす吸着量の影響を検討した。図-8に V_{\min} と吸着量の関係を示す。図より、グラフト鎖吸

着量が0.1mg/gより小さくなると、急激に V_{\min} が低くなり粒子が凝集し易くなるのが認められる。しかし、グラフト鎖重合度がn=90と大きければ、 V_{\min} の絶対値は吸着量の影響を受けづらく、むしろ吸着量の広い範囲でグラフト鎖重合度n=7より V_{\min} の絶対値が小さく、分散が安定することが分かる。さらに、図-7に示すように、温度依存性に及ぼすグラフト鎖重合度の影響は添加量が0.9%と、既往の研究で報告されているセメントの飽和吸着量[7]よりもかなり高い領域でも認められる。これらの結果を考え合わせると、立体障害効果に及ぼす吸着量の影響から流動性の温度依存性やグラフト鎖重合度の影響を説明することは難しいものと考えられる。

一方、Ohtaら[5]の指摘した、混和剤分子の伸長は、立体障害効果に大きな影響を与える。

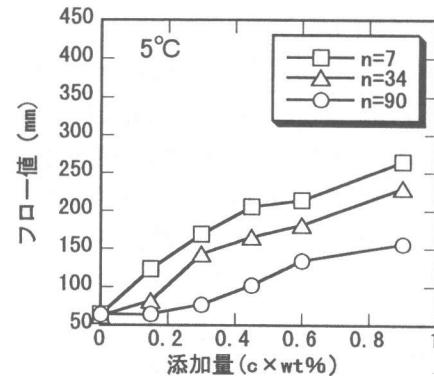


図-7 ペーストの流動性に及ぼすグラフト鎖重合度の影響

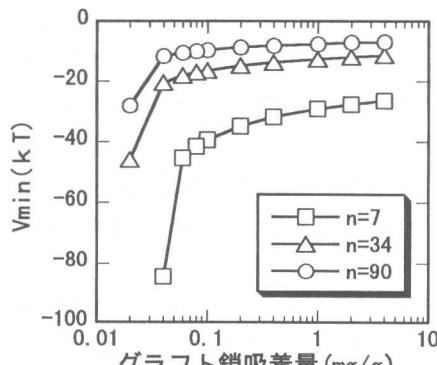


図-8 グラフト鎖吸着量による V_{\min} の変化(温度20°C)

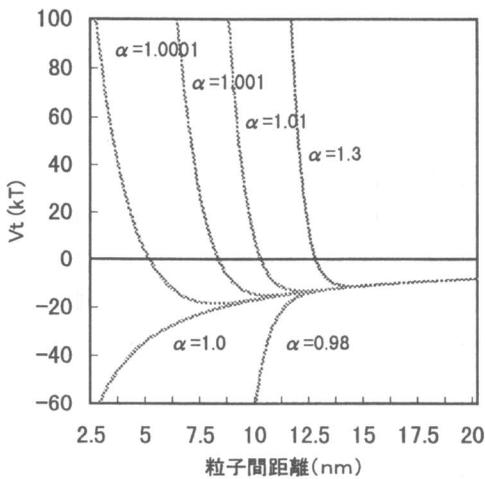


図-9 V_t に及ぼす膨張係数 α の影響

図-9に、グラフト鎖の伸長、すなわちグラフト鎖の膨張係数 α の変化が、粒子間全ポテンシャル V_t に及ぼす影響を示す。図より、明らかに V_t は、グラフト鎖の伸縮によって大きく変化することが分かる。

この結果より、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤の流動化作用における温度およびグラフト鎖重合度の影響には、グラフト鎖密度すなわちグラフト鎖長と主鎖長のバランスによる高分子の伸長度合いの変化が密接に関連しているものと推論され、今後、検討が必要と考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた結果をまとめると以下の通りとなる。

(1) ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたセメントペーストの流動性は温度の影響を受け、特に練上がり直後で顕著であった。なお、その温度依存性はグラフト鎖長によって大きく異なり、グラフト鎖長が短い場合は比較的小さいが、グラフト鎖長が増すとともに顕著になった。

(2) グラフト鎖長が大きいと、流動性の経時変化も温度の影響を受け、低温になるほどフロー値の伸びが増大した。また、60分後の流動性はグラフト鎖長に拘わらずほぼ一定となり、か

つ混練直後ほど温度の影響を受けないことが認められた。

(3) 温度依存性に及ぼすグラフト鎖重合度の影響はグラフト鎖の立体障害効果に及ぼす温度の影響のみでは説明できず、側鎖と主鎖とのバランスによるグラフト鎖の伸長のし易さを考慮した検討が必要であることが示唆された。

最後に、本研究の実験の実施に際して、大変ご協力を頂いた三吉憲一氏および高性能 AE 減水剤の試作品を提供いただきました日本油脂(株)の皆様に深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 吉岡一弘・坂井悦郎・大門正機・北原文雄：セメント粒子の分散に及ぼす高性能減水剤の立体障害効果の役割、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16, No.1, pp.335-340, 1994
- [2] 服部健一：スランプロスのメカニズムおよびその対策、材料、Vol.29, pp.34-40, 1980
- [3] Napper, D.H. : Steric Stabilization II A Generalization of Fischer's Solvency Theory, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, Vol.251, pp.329-336, 1973
- [4] 和瀬田芳正・坂井悦郎・本多進・伊藤昭則・大門正機：溶融シリカへの櫛形高分子の吸着と粒子間ポテンシャルの計算、日本セラミックス協会誌、Vol.105, pp.1007-1011, 1997
- [5] Ohta, A. et al. : Fluidizing Mechanism and Application of Polycarboxlate-Based Superplasticizers,, American Concrete Institute Special Publication SP-173, pp.359-378, 1997
- [6] 岡村隆吉・松浦茂・橋本誠一・宇智田俊一郎：練混ぜ温度が高ビーライトセメントの流動特性に及ぼす影響、コンクリート工学論文集、Vol.6, No.2, pp.127-137, 1995
- [7] 中村秀三・内田俊一郎・本多進：添加方法が減水剤の作用に与える影響、セメント・コンクリート論文集、No.51, pp. 252-257, 1997